

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003449

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-091853  
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 1 8 5 3

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

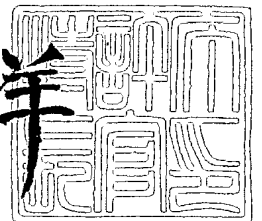
J P 2 0 0 4 - 0 9 1 8 5 3

出 願 人  
Applicant(s): 中国電力株式会社  
三菱重工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 CD031106  
【提出日】 平成16年 3月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 中国電力株式会社内  
    【氏名】 角谷 貢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島  
    研究所内  
    【氏名】 清木 義夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長崎県長崎市飽の浦町 1 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎造船  
    所内  
    【氏名】 常岡 晋  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000211307  
    【氏名又は名称】 中国電力株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006208  
    【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 110000176  
    【氏名又は名称】 一色国際特許業務法人  
    【代表者】 一色 健輔  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 211868  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

石炭焼きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて前記排ガスから分離する第 1 の装置と、

窒素酸化物及び硫黄酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第 2 の装置と、  
を備えることを特徴とする排ガスの処理システム。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の排ガスの処理システムであって、

前記第 1 の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガス成分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分については気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分から前記冷却媒体を分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 に記載の排ガスの処理システムであって、

前記第 1 の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

**【請求項 4】**

L N G 焼きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素を凝縮または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を凝縮または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第 1 の装置と、

窒素酸化物及びを分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第 2 の装置と、

を備えることを特徴とする排ガスの処理システム。

**【請求項 5】**

請求項 4 に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記第 1 の装置により固化された前記二酸化窒素を固液分離装置に導くことにより、前記二酸化窒素に混在している前記冷却媒体を分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

**【請求項 7】**

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこと、

特徴とする排ガスの処理システム。

**【請求項 8】**

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、  
前記第 2 の装置による前記二酸化炭素の前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内部に冷媒が流通される冷媒流通管の外面に接触させることにより行われること、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の二酸化炭素の分離方法であって、  
前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていること、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガスの処理システム

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガスの処理システムに関し、とくに石炭焚きボイラやLNG焚きボイラ等から排出される排ガスに含まれる有害ガス成分を効率よく除去し、かつ、二酸化炭素を効率よく回収するための技術に関する。

【背景技術】

【0002】

発電所や化学プラント等における石炭焚きボイラ等から排出される排ガス中に含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物等の有害ガス成分は、例えば、湿式脱硫処理装置や脱硝触媒による脱硝処理装置等を用いて分離・除去されている。また、より効率の高い有害ガス成分の分離・除去方法として、活性炭を用いる、いわゆる物理吸着法が知られている。

【0003】

他方、昨今では大気中の二酸化炭素量(CO<sub>2</sub>)が増加し、温室効果と呼ばれている大気温度の上昇との関係が問題となってきている。二酸化炭素発生量の増加の原因は、化石燃料の燃焼により生ずるものが大半である。このため、発電所や製鉄所、各種化学プラント等においては、環境面から排ガスに含まれる二酸化炭素をなるべく大気中に排出させないようにすることが求められている。

【特許文献1】 特開2000-317302号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このように、石炭焚きボイラやLNG焚きボイラから排出される排ガスの処理に関しては、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を効率よく除去するとともに、二酸化炭素についても効率よく回収する必要がある、有害ガス成分の除去と二酸化炭素の回収とを一連の処理として効率よく連続的に行うことができる排ガスの処理システムが必要とされている。

【0005】

この発明はこのような背景に鑑みてなされたもので、石炭焚きボイラやLNG焚きボイラから排出される排ガスから有害ガス成分を効率よく除去し、かつ、二酸化炭素を効率よく回収することができる排ガスの処理システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するための本発明の請求項1に記載の発明は、排ガスの処理システムであって、石炭焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて前記排ガスから分離する第1の装置と、窒素酸化物及び硫黄酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第2の装置と、を備えることとする。

【0007】

このように本発明では第1の装置において石炭焚きボイラから排出される有害ガス成分を含んだ排ガスを、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより、排ガスに含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて分離するようにしている。このため第1の装置では排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガス中に二酸化炭素が残留することとなり、第2の装置において確実に二酸化炭素を回収することができる。また第2の装置によれば、二酸

化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器内で行うことができる。また本発明の排ガス処理システムによれば単純な装置で排ガスから二酸化炭素を分離することができ、低コストで効率よく確実に排ガスから二酸化炭素を回収する仕組みを実現できる。また特別な液化装置を用いることなく、二酸化炭素を運搬や貯留に便利な液体として排出することができる。従って本発明の排ガス処理システムによれば、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率よく確実に回収することができる。

#### 【0008】

本発明のうち請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の排ガスの処理システムであって、記第 1 の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガス成分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分については気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分から前記冷却媒体を分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分から確実に冷却媒体を回収することが可能となり、これにより冷却媒体を有効に利用することができる。

#### 【0009】

本発明のうち請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 または 2 に記載の排ガスの処理システムであって、前記第 1 の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分に含まれる窒素酸化物を排ガスから分離することができ、前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離することができる。

#### 【0010】

本発明のうち請求項 4 に記載の発明は、LNG 焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素を凝縮または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を凝縮または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第 1 の装置と、窒素酸化物とを分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第 2 の装置と、を備えることとする。

#### 【0011】

このように本発明では第 1 の装置において LNG 焚きボイラから排出される排ガスを二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素を凝縮または固化させる第 1 の温度に冷却することにより窒素酸化物を凝縮または固化させるようにしている。このため、第 1 の装置では排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガスに二酸化炭素が残留することとなり、第 2 の装置において効率よく確実に二酸化炭素を回収することができる。また第 2 の装置によれば二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器内で行うことができる。また本発明の排ガス処理システムによれば単純な装置で排ガスから二酸化炭素を分離することができ、低コストで効率よく確実に排ガスから二酸化炭素を回収する仕組みを実現することができる。また特別な液化装置を用いることなく、二酸化炭素を運搬や貯留に便利な液体として排出することができる。従って本発明の排ガス処理システムによれば、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### 【0012】

本発明のうち請求項 5 に記載の発明は、請求項 5 に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第 1 の装置により固化された前記二酸化窒素を固液分離装置に導くことにより、前記二酸化窒素に混在している前記冷却媒体を分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分とこれに混在する前記冷却媒体とを効率よく確実に分離することができる。

**【0013】**

本発明のうち請求項 6 に記載の発明は、請求項 6 に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置を含むこととする。

これにより前記冷却媒体を効率よく回収することが可能となり、冷却媒体が有効に利用されることとなる。

**【0014】**

本発明のうち請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。

凝縮又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、上記冷却媒体として有害ガス成分を凝縮又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また冷却媒体によって効率よく有害ガス成分を凝縮または固化させるべく、冷却媒体としては有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが求められる。さらに排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するために、上記冷却媒体は二酸化炭素を吸収しにくい性質であることも必要である。ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンは、いずれもこのような条件を満たしている。

**【0015】**

本発明のうち請求項 8 に記載の発明は、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、前記第 2 の装置による前記二酸化炭素の前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内部に冷媒が流通される冷媒流通管に接触させることにより行われることとする。

このようにすることで、ドライアイスは冷媒流通管の外面に析出することとなり、伝熱管の管路が閉塞されることもなく、連続運転や自動運転を容易に実施することができる。

**【0016】**

本発明のうち請求項 9 に記載の発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の二酸化炭素の分離方法であって、前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていることとする。

このように冷媒流通管を蛇行させて設けることで、ガスと冷媒流通管の接触面積を十分に確保することができ、二酸化炭素を効率よく固化させることができる。

**【発明の効果】****【0017】**

本発明によれば、石炭焼きボイラや LNG 焼きボイラ等から排出される有害ガス成分を含んだ排ガスから、有害ガス成分を効率よく除去し、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく確実に回収することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0018】**

以下、本発明の実施形態につき図面とともに詳細に説明する。

**【0019】****<<実施例 1>>**

図 1 に実施例 1 として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示している。この排ガス処理システムによれば、発電所や化学プラント等における、石炭焼きボイラ・重油焼きボイラ等の排ガス発生源 10 から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく確実に除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を効率よく確実に回収することができる。

**【0020】**

本実施例の排ガス処理システムは、まず前プロセスとして、排ガス発生源 10 から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器 11 及び凝縮機 (コンデンサ) 13 に収容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する



。次に第1のプロセスとして室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて、これらを排ガスから分離する。さらに第2のプロセスとして、水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を分離した前記排ガスを二酸化炭素分離装置30に導入し、ここで排ガス中に含まれている二酸化炭素を冷却固化させて分離するとともに、分離した二酸化炭素を液化して排出する。

#### 【0021】

上記第1のプロセスにおいて分離される有害ガス成分には、上記冷却媒体が混在しているが、本システムでは、冷却媒体及び有害ガス成分の気化温度差を利用する蒸発法により有害ガス成分から冷却媒体を分離して回収し、回収した冷却媒体を再び冷却媒体として循環させて用いることで冷却媒体の有効利用を図っている。なお、蒸発法では加熱エネルギーが必要であるが、冷却媒体として沸点の低いものを採用することによって加熱エネルギーを削減することができる。

#### 【0022】

上記第2のプロセスにおいて排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するためには、水分や有害ガス成分を凝縮もしくは固化させる際に、二酸化炭素が凝縮又は固化してしまわないようにすることが必要である。ここで二酸化炭素は $-78.5^{\circ}\text{C}$ 以下で気相から固相に直接凝固してドライアイスとなる。そこで二酸化炭素を固化させてしまわないよう、冷却媒体の温度は $-78.5^{\circ}\text{C}$ よりも高温とする。

#### 【0023】

上記第1のプロセスにおいて、凝縮又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、上記冷却媒体は有害ガス成分を凝縮又は固化させる温度においても固化しない性質であることが必要である。また有害ガス成分を効率よく凝縮または固化させるべく、上記冷却媒体は有害ガス成分を吸収しやすい性質を有している必要がある。さらに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく上記第2のプロセスで回収すべく、上記冷却媒体には二酸化炭素が溶けにくい性質である必要がある。

#### 【0024】

これらの要求を満たす物質としては、例えばジメチルエーテル（以下、DMEと称する）（凝固点： $-141.5^{\circ}\text{C}$ 、沸点： $-24.9^{\circ}\text{C}$ ）、無機塩類（塩化ナトリウム、塩化カリウム等）、臭素化合物（臭化リチウム、臭化ブロム等）、エーテル類（ジメチルエーテル、メチルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール等）、シリコンオイル類、パラフィン系炭化水素（プロパン、正ブタン等）、オレフィン系炭化水素、トルエン、エチルベンゼン、等がある。なお、冷却媒体から凝縮もしくは固化した有害ガス成分を分離するためには、冷却媒体と有害ガス成分との沸点差が大きい方が有利である。このような観点から、上記冷媒としてはエーテル類、アルコール類が好適である。

#### 【0025】

図2は二酸化炭素濃度が10%の模擬ガスをDMEに流通させた場合における、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度変化を示している。模擬ガス中の二酸化炭素の濃度は、模擬ガスのDMEへの流通開始時は模擬ガスがDMEに溶け込むために一時的に低下するが、その後は時間とともに次第にDMEに流通させる前の濃度（10%）に近づく。これはDME中の二酸化炭素が飽和状態になるとそれ以上DME中に二酸化炭素が溶けにくくなるからであると考えられる。なお、DMEが窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を吸収しやすいことを確認するために、本発明者らは有害ガス成分を含んだ模擬ガス（二酸化窒素：60ppm、二酸化硫黄：80ppm、アンモニア：10ppm）をDME中に流通させる試験を行った。その結果、流通開始後、1時間ほどで模擬ガス中の有害ガス成分が全て1ppm以下になることが確認された。

#### 【0026】

次にこの排ガスの処理システムの具体的な処理プロセスについて順に説明する。

まず前プロセスにおいて、石炭焚きボイラや重油焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含む排ガスが、熱交換器11に

導入される。熱交換器 11 には海水ポンプ 12 によって供給される海水 (25℃)、及び、冷凍器 40 から循環供給されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源 10 から導かれる排ガス (55℃) は、熱交換器 11 を通過することにより上記海水及び冷媒によって室温程度に冷却される。

#### 【0027】

冷却された排ガスは、次に凝縮器 (コンデンサ) 13 に導かれる。凝縮器 13 において、排ガスは当該凝縮器 13 に収容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガスに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分、有害ガス成分、煤塵等を含んだ凝縮水は、排水槽 14 に貯留された後、排水ポンプ 15 により排水処理装置 50 に導かれる。そして凝縮器 13 を通過した排ガスは、排ガスファン 16 によって脱水塔 17 へと導かれる。なお、凝縮器 13 における工業用水との熱交換により排ガスは室温程度から 5℃にまで冷却される。

#### 【0028】

脱水塔 17 では、排ガスについて脱水 (除湿) 及び有害ガス成分の除去が行われる。なお、排ガス中の水分を脱水することで、後に行われる排ガス中の二酸化炭素の回収プロセスにおいて、二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### 【0029】

脱水塔 17 において、排ガスは脱水塔 17 の下方側から導入される。脱水塔 17 に導入された排ガス (5℃) は、脱水塔 17 内に満たされている DME (例えば、-90℃) にバブリング方式により流通される。そして DME と熱交換することにより排ガスは例えば -78℃に冷却される。ここで -78℃では、排ガス中の水分や有害ガス成分 (二酸化窒素 (融点: -9℃、沸点: 21℃)、二酸化硫黄 (融点: -75.5℃、沸点: -10℃) については凝縮もしくは固化するが、二酸化炭素 (凝固点 (昇華点): -78.5℃) は固化 (凝固) しない。このため、水分や二酸化窒素及び二酸化硫黄等の有害ガス成分については凝縮または固化して排ガスから分離されるが、二酸化炭素は気体のまま排ガス中に残留する。なお、脱水塔 17 の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガス (-79℃) はリバーシブル熱交換器 23 に導かれる。

#### 【0030】

脱水塔 17 内の DME は、DME 冷却塔 18 から循環的に供給される。DME 冷却塔 18 には、冷凍機 40 で冷却された冷媒 (液体窒素) が、循環ポンプ 19 により循環的に供給される。DME 冷却塔 18 において、DME は前記冷媒と熱交換することにより冷却される。

#### 【0031】

脱水塔 17 において排ガスが流通された DME は、DME 分離塔 20 へと導かれる。この DME は凝縮または固化した水分及び有害ガス成分を含んでいる。DME 分離塔 20 に導かれた DME はここで海水と間接的に熱交換されて -20℃に昇温される。ここでこの温度では、水分及び有害ガス成分は液体または固体であり、DME (凝固点: -141.5℃、沸点: -24.9℃) は気体である。このため、DME は DME 分離塔 20 の上方に浮上して他成分と分離される。浮上した DME は、DME 分離塔 20 の上方から回収され、DME 冷却塔 18 に導かれた後、さらに脱水塔 17 に導かれる。DME はこのようにして循環させて再利用され、これにより系全体として冷却媒体が効率よく利用されることになる。

#### 【0032】

次に DME 分離塔 20 内に残留した水分 (液体または固体) 及び有害ガス成分は、輸送ポンプ 21 により成分分離塔 22 に導かれる。ここで水分及び有害ガス成分は、海水と間接的に熱交換されて 5℃に昇温する。この温度で水分 (融点 0℃、沸点 100℃) 及び二酸化窒素 (融点 -9℃、沸点 21℃) は液体となり、二酸化硫黄 (融点 -75.5℃、沸点 -10℃) は気体となる。昇温されて気体となった二酸化硫黄は成分分離塔 22 の上方から排出された後、熱交換器 11 へと導かれ、排ガス発生源 10 から導かれる排ガス (55℃) を冷却するための冷媒として利用される。このように二酸化硫黄が冷媒として利用

されることで、系全体としてのエネルギー消費量が抑えられることになる。

#### 【0033】

冷媒として利用された後の排ガスは、熱交換器 11 で熱交換されて 45℃ に昇温され、その後は煙突 51 に導かれて系外に排出される。また成分分離塔 22 内に残留する二酸化硫黄以外の凝縮水や二酸化窒素等の有害ガス成分は、排水処理装置 50 に導かれる。

#### 【0034】

一方、脱水塔 17 からリバーシブル熱交換器 23 に導かれた排ガス（-79℃）は、ここで冷却された後、二酸化炭素分離装置 30 に導かれる。二酸化炭素分離装置 30 は、排ガス中に含まれている二酸化炭素を分離するとともに分離した二酸化炭素を液化して排出する。二酸化炭素分離装置 30 の詳細な構成及び機能については後述する。

#### 【0035】

液化されて排出された二酸化炭素は液化炭酸貯槽 27 に送られて貯留される。一方、二酸化炭素分離装置 30 において二酸化炭素が分離された後の排ガス（-135℃）は、リバーシブル熱交換器 23 に導入されて冷媒として用いられた後、熱交換器 11 に導かれる。排ガスは熱交換器 11 において再び冷媒として利用された後、煙突 51 から系外に大気放出される。ここでこの大気放出は、系内での排ガスの蓄積を緩和するためにその一部を系外に逃がすものである。従って放出される排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は非常に低い。

#### 【0036】

ところで、上述した冷凍機 40 は、冷媒としての液体窒素（融点：-210℃）を冷却する。冷凍機 40 は、例えば電気エネルギー等のエネルギーによって繰り返し圧縮・膨張させることにより液体窒素を冷却する。冷却された液体窒素は、熱交換器 11 に循環されるエチレングリコールの冷却や、DME 冷却塔 18、ドライアイスサブリーマータ 24 などに循環される当該液体窒素とは別系統で流通される液体窒素等の冷媒の冷却に用いられる。冷凍機 40 は、タービン式の圧縮機 41、循環窒素圧縮機 42、冷媒を膨張させて低温を得る冷凍装置 43、冷媒である液体窒素とエチレングリコールや別系統で流通される液体窒素とを熱交換させる熱交換器 44、等を備える。

#### 【0037】

以上に説明したように、本実施例の排ガス処理システムにあっては、石炭焚きボイラ・重油焚きボイラ等から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また、このように水分や有害ガス成分を効率よく除去しつつ、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### 【0038】

ところで、以上の説明では、排ガスからの除去対象となる有害ガスが、二酸化窒素及び二酸化硫黄である場合について説明したが、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、一酸化硫黄等の他の硫黄酸化物（ $\text{SO}_x$ ）、フッ化水素などのハロゲン化合物等、他の有害ガス成分についても、上記の冷却媒体を適切に選択することによって、本実施例と同様の仕組みを適用することができる。

#### 【0039】

==二酸化炭素分離装置 30==

二酸化炭素分離装置 30 の構成及び機能について詳述する。図 3 は本発明の一実施形態として説明する二酸化炭素分離装置 30 の概略的な構成である。本図において、耐圧容器 310 は縦・横・高さがそれぞれ数 m 程度の略直方体形状の金属製（例えばステンレス）の容器である。耐圧容器 310 の上面所定位置には、リバーシブル熱交換器 23 から導かれた排ガスを流入させるガス流入口 321 が設けられている。一方、耐圧容器 310 の下面所定位置には、排ガス中に含まれる二酸化炭素以外の成分を耐圧容器 310 の外部に排出するガス排出口 322 が設けられている。さらに耐圧容器 310 の下面所定位置には、上記ガス排出口 322 とは別に、耐圧容器 310 の底に溜まる液化した二酸化炭素を排出するための液体排出口 323 が設けられている。なお、ガス流入口 321 から流入した排

ガスを耐圧容器 310 内に所定時間以上滞在させるべく、ガス排出口 322 はガス流入口 321 から所定距離だけ離間させた位置に設けられている。

#### 【0040】

ガス流入口 321 に連結する配管（ガス流入管 31）には、排ガスの流入量を調節する制御バルブ 341 が設けられている。またガス排出口 322 に連結する配管（ガス排出管 32）には、排ガスの流出量を調節する制御バルブ 342 が設けられている。また液体排出口 323 に連結する配管（液体排出管 33）には、排出させる液体の二酸化炭素の量を調節する制御バルブ 343 が設けられている。これら制御バルブ 341, 342, 343 の全てを閉じることにより耐圧容器 310 内は完全に密閉された状態となる。

#### 【0041】

耐圧容器 310 の内部には、冷媒である液体窒素 ( $N_2$ ) を流通させる金属製（例えば銅もしくはステンレス）の冷媒流通管（冷却器）12 が配管されている。なお、上記冷媒となる液体窒素は冷凍機 40 から供給される。冷媒流通管 312 の上流には、冷媒の流量を制御する制御バルブ 344 が設けられている。冷媒流通管 312 は、耐圧容器 310 の内部に流通させる排ガスとの間の接触面積を十分に確保すべく、耐圧容器 310 の内部において 2 本に分岐させている。冷媒流通管 312 は耐圧容器 1 の内部で蛇行させてあり、これによってもガスとの間の接触面積が十分に確保されるようにしている。

#### 【0042】

耐圧容器 310 の壁面には伝熱管（伝熱器）13 が埋設されている。伝熱管 313 の上流には伝熱管 313 に流通させる熱媒体の流量を制御する制御バルブ 345 が設けられている。上記熱媒体は例えば水であり、熱媒体は熱源 314 から伝熱管 313 に輸送されてくる。なお、冷凍機 40 から循環されている冷媒を上記熱媒体として用いることで、系全体としてのエネルギーの有効利用が図られる。また伝熱管 313 は耐圧容器 310 の壁面に埋設するのではなく、耐圧容器 310 の内部に設けるようにしてもよい。また伝熱管 313 に代えて電熱式のヒータ（例えばシリコンゴムヒータ、フッ素樹脂ヒータ）を用いてもよい。

#### 【0043】

耐圧容器 310 には、耐圧容器 310 内のガスの温度を計測するセンサ、冷媒流通管 312 表面の温度を計測するセンサ等、各種のセンサが設けられている。各センサの出力値は、図示しない計測機器やコンピュータに入力され、オペレータによってモニタされている。また耐圧容器 310 の所定位置には図示しない小窓が設けられ、ここから耐圧容器 310 の内部の様子を目視できるようになっている。

#### 【0044】

次に図 4 に示すプロセスフローとともに、上記二酸化炭素分離装置 30 を用いて行われる、排ガス中に含まれる二酸化炭素を分離するプロセスについて説明する。なお、初期状態では、制御バルブ 341, 342, 343 は全て閉じられているものとする（S401）。

#### 【0045】

まず制御バルブ 344 を開き、冷媒流通管 312 への冷媒（液体窒素）の流通を開始する（S402）。ここでは二酸化炭素は固化するが、窒素酸化物等の有害ガス成分については液化しない温度に冷媒流通管 312 の表面の温度を低下させる。図 5 は二酸化炭素（二酸化炭素）の T-P（温度-圧力）線図である。この図に示すように、二酸化炭素の昇華点は 1 atm で  $-78.5^{\circ}\text{C}$  である。従って 1 atm を前提とした場合、冷媒流通管 312 の表面温度は少なくとも  $-78.5^{\circ}\text{C}$  以下とする。

#### 【0046】

冷媒流通管 312 の表面温度が上記温度に達すると、次に制御バルブ 341 及び制御バルブ 342 を開いて制御バルブ 341 から二酸化炭素を分離しようとするガスを流入し、耐圧容器 310 へのガスの流通を開始する（S403）。ここで耐圧容器 310 を流通するガスは冷媒流通管 312 によって冷却され、ガス中に含まれる二酸化炭素が冷媒流通管 312 の外面にドライアイス 350 として析出してくる（S404）。一方、耐圧容器 3

10内に流入された排ガスは耐圧容器310内を移動して制御バルブ342から耐圧容器310の外に排出される(S405)。

【0047】

冷媒流通管312の表面に析出したドライアイス350の量が所定量に達したところで(S406: YES)、制御バルブ341及び制御バルブ342を閉じて耐圧容器310を密閉する(S407)。また制御バルブ344を閉じて冷媒流通管312の冷媒(液体窒素)の流通を停止する(S408)。なお、ドライアイス350の析出量が所定量に達したかどうかの判断は、例えば小窓から耐圧容器310内を目視したり、所定時間が経過しりしたことをもって行う。

【0048】

次に、制御バルブ345を開いて伝熱管313に熱媒体を流通させ(S409)、耐圧容器310内の温度を上昇させる。耐圧容器310内の温度上昇に伴い、冷媒流通管312の表面に析出していたドライアイス350が気化(昇華)し始める(S410)。一方、ドライアイス350が気化することによって耐圧容器310内の圧力は上昇する。ここで図3に示すように、二酸化炭素の三重点は、 $5.11 \text{ atm} / -56.6^\circ\text{C}$ である。このため、ドライアイス350が気化して耐圧容器310内が三重点における温度及び圧力より高い温度及び圧力になると、耐圧容器310内の二酸化炭素の一部が凝縮し始め、凝縮により生じた液体の二酸化炭素が耐圧容器310の底に溜まり始める(S411)。

【0049】

次に冷媒流通管312の表面に析出しているドライアイス350が完全に気化もしくは液化したところで(S411: YES)制御バルブ343を開放する。これにより耐圧容器の底に溜まった二酸化炭素(液体)が耐圧容器310内圧によって液体排出口323から耐圧容器310の外に排出される(S413)。なお、ドライアイス350が完全に気化もしくは液化したかどうかの判断は、例えば小窓からの耐圧容器310内の目視や所定時間が経過したことをもって行う。また液体排出口323に連結する液体排出管33内を二酸化炭素が液体の状態のまま保たれる圧力及び温度としておくことで、二酸化炭素を液体の状態に保ったまま耐圧容器310の外に排出することができる。

【0050】

以上に説明したように、本実施形態の二酸化炭素分離装置30によれば、ガス中に含まれる二酸化炭素を効率よく分離することができる。なお、制御バルブ344及び伝熱管313の制御バルブ345を閉じ、再びS201からのプロセスを繰り返すことにより、リバーシブル熱交換器23から次々に導かれてくる排ガスについて連続して二酸化炭素を分離することができる(S414: NO)。

【0051】

上記二酸化炭素分離装置30によれば、二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器310内で行うことができる。また二酸化炭素分離装置30は、以上のように装置構成が単純であるので、低コストで実施することができる。また上記二酸化炭素分離装置30では、ドライアイス350を伝熱管(冷媒流通管312)の外面に析出させるようにしているため、伝熱管313の管路が閉塞されることもなく、連続運転や自動運転を実施し易い。また特別な液化装置を用いることなく、運搬や貯留に便利な液体の状態での二酸化炭素を排出することができる。

【0052】

なお、例えば、制御バルブ341～345をそれぞれ電磁バルブとするとともに、各電磁バルブを制御するための制御ラインをコンピュータに接続し、コンピュータのハードウェアや当該ハードウェアで動作する制御ソフトウェアにより上記電磁バルブを遠隔制御するようにしてもよい。また、上記各種センサの出力値に基づいて、上述したプロセスの全部又は一部を自動実行させるようにしてもよい。

【0053】

<<実施例2>>

図6に本発明の実施例2として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示してい

る。この排ガス処理システムによれば、発電所や化学プラント等における、LNG 焚きボイラ等の排ガス発生源 10 から排出される窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を効率よく回収することができる。

#### 【0054】

排ガス処理システムは、前プロセスとして、排ガス発生源 10 から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器 11 及び凝縮機 (コンデンサ) 13 に收容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する。次に第 1 のプロセスとして、室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔 17 において二酸化炭素を固化させない第 1 の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物を凝縮または固化させて、これらを排ガスから分離する。さらに第 2 のプロセスとして、水分及び窒素酸化物を分離した前記排ガスを、二酸化炭素分離装置 30 に導入し、ここで排ガス中に含まれている二酸化炭素を冷却固化させて分離するとともに、分離した二酸化炭素を液化して排出する。

#### 【0055】

次にこの排ガスの処理システムの具体的な処理プロセスについて順に説明する。

まず前プロセスにおいて、LNG 焚きボイラ等の排ガス発生源 10 から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスが、熱交換器 11 に導入される。熱交換器 11 には、海水ポンプ 12 によって供給される海水 (25℃)、及び、冷凍機 40 から循環されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源 10 から導かれる排ガス (55℃) は、熱交換器 11 を通過することにより上記海水や冷媒によって室温程度に冷却される。

#### 【0056】

冷却された排ガスは、次に凝縮器 (コンデンサ) 13 に導かれる。凝縮器 13 において、排ガスは当該凝縮器 13 に收容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガスに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分、有害ガス成分、煤塵等を含んだ凝縮水は、排水槽 14 に貯留された後、排水ポンプ 15 により排水処理装置 50 に導かれる。そして凝縮器 13 を通過した排ガスは、排ガスファン 16 によって脱水塔 17 へと導かれる。なお、凝縮器 13 における工業用水との熱交換により排ガスは室温程度から 5℃にまで冷却される。

#### 【0057】

脱水塔 17 では、排ガスについて脱水 (除湿) 及び有害ガス成分の除去が行われる。なお、排ガス中の水分を脱水することで、後に行われる排ガス中の二酸化炭素の回収プロセスにおいて、二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### 【0058】

脱水塔 17 において、排ガスは脱水塔 17 の下方側から導入される。脱水塔 17 に導入された排ガス (5℃) は、脱水塔 17 内に満たされている DME (例えば、-90℃) に、バブリング方式により流通される。そして DME と熱交換することにより排ガスは例えば -78℃ に冷却される。ここで -78℃ では、排ガス中の水分や有害ガス成分 (二酸化窒素 (融点: -9℃、沸点: 21℃) については凝縮もしくは固化させるが、二酸化炭素 (凝固点 (昇華点): -78.5℃) については凝固しない。このため、水分、二酸化窒素は凝縮または固化して排ガスから分離されるが、二酸化炭素は気体のまま排ガス中に残留する。なお、脱水塔 17 の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガス (-80℃) はリバーシブル熱交換器 23 に導かれる。

#### 【0059】

脱水塔 17 内の DME は、DME 冷却塔 18 から循環的に供給される。DME は DME 冷却塔 18 で冷却される。DME 冷却塔 18 には、冷凍/熱交換器 44 において冷却された冷媒 (液体窒素) が循環ポンプ 19 により循環されており、DME は、前記冷媒との間の熱交換により冷却される。

#### 【0060】

脱水塔 17 において排ガスが流通された DME は、固液分離装置 28 へと導かれる。なお、この段階では、DME 及び水分及び有害ガス成分の固化物は、シャーベット状態（スラリー）になっている。固液分離装置 28 では、DME と上記固化物とが分離される。固液分離装置 28 により分離された後の DME は、これを再利用するために、DME 分離塔 20 に導かれる。なお、DME 分離塔 20 へと導かれる DME 中には、水分及び有害ガス成分が幾分残留している。

#### 【0061】

脱水塔 17 から DME 分離塔 20 に導かれた DME は、ここで海水と間接的に熱交換されて 5℃ に昇温される。ここで 5℃ では、水分及び有害ガス成分については液体または固体であるが、DME（凝固点：-141.5℃、沸点：-24.9℃）は気体である。このため、DME は気体となって DME 分離塔 20 の上方に浮上し、これにより DME は他の成分と分離される。DME 分離塔 20 の上方に浮上してくる DME は、DME 分離塔 20 の上方から回収されて DME 冷却塔 18 へと導かれた後、再び脱水塔 17 へと循環的に導かれる。このようにして DME は循環的に再利用されることとなる。このように冷却媒体としての DME が循環的に再利用されることで、本実施例の排ガス処理システムは、系全体として冷却媒体が効率よく利用されて運用されることになる。一方、DME 分離塔 20 内に残留した、液体または固体の水分及び有害ガス成分については排水処理装置 50 に導かれる。

#### 【0062】

一方、脱水塔 17 からリバーシブル熱交換器 23 に導かれた排ガス（-79℃）は、ここで冷却された後、二酸化炭素分離装置 30 に導かれる。二酸化炭素分離装置 30 は、排ガス中に含まれている二酸化炭素を分離するとともに分離した二酸化炭素を液化して排出する。二酸化炭素分離装置 30 の詳細な構成及び機能については上述したものと同様である。

#### 【0063】

液化されて排出された二酸化炭素は、液化炭酸貯槽 27 に送られて貯留される。一方、二酸化炭素分離装置 30 において二酸化炭素が分離された後の排ガス（-135℃）は、リバーシブル熱交換器 23 に導入されて冷媒として用いられた後、熱交換器 11 に導かれる。排ガスは熱交換器 11 において再び冷媒として利用された後、煙突 51 から系外に大気放出される。ここでこの大気放出は、系内での排ガスの蓄積を緩和するためにその一部を系外に逃がすものである。従って放出される排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は非常に低い。

#### 【0064】

ところで、上述した冷凍／熱交換器 44 では、LNG の気化熱を利用して、熱交換器 11 に循環されるエチレングリコールや、DME 冷却塔 18、ドライアイスサブリメータ 24 などに循環される液体窒素等の冷媒を冷却している。例えば、LNG をガス燃料として用いている発電所において、LNG は -150℃～-165℃ の液体の状態の状態で輸送されて LNG タンク 60 等に貯留される。ここで LNG をガス燃料として使用する際には、大気や海水から気化熱を得て昇温させて気化するが、冷凍／熱交換器 44 は、この際の気化熱を利用してエチレングリコールや液体窒素等の冷媒を冷却している。つまり排ガスもしくは冷却媒体は、LNG をガス燃料として用いた場合に生じる気化熱を利用して冷却されている。なお、LNG の気化熱を利用して排ガスに含まれる二酸化炭素を固化・分離する技術については、例えば、特開平 8-12314 号公報等に記載されている。

#### 【0065】

以上に説明したように、本実施例の排ガス処理システムにあつては、LNG 焚きボイラ等から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### 【0066】

なお、以上の説明では、排ガスからの除去対象となる有害ガス成分が、二酸化窒素であ

る場合について説明したが、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、フッ化水素などのハロゲン化合物等、他の有害ガス成分についても、上記の冷却媒体を適切に選択することによって、本実施例と同様の仕組みを適用することができる。

【0067】

以上の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明はその趣旨を逸脱することなく変更、改良され得ると共に本発明にはその等価物が含まれることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本発明の一実施形態として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態として説明する二酸化硫黄濃度が80ppmの模擬ガスをDME中に流通させた場合における模擬ガス中二酸化硫黄の濃度変化の測定結果を示す図である。

【図3】本発明の一実施形態として説明する二酸化炭素分離装置30の概略的な構成を示す図である。

【図4】本発明の一実施形態として説明する、二酸化炭素分離装置30を用いて行われる排ガス中に含まれる二酸化炭素を分離するプロセスを説明するプロセスフローを示す図である。

【図5】本発明の一実施形態として説明する二酸化炭素のT-P（温度-圧力）線図を示す図である。

【図6】本発明の一実施形態として説明する本発明の一実施形態として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。

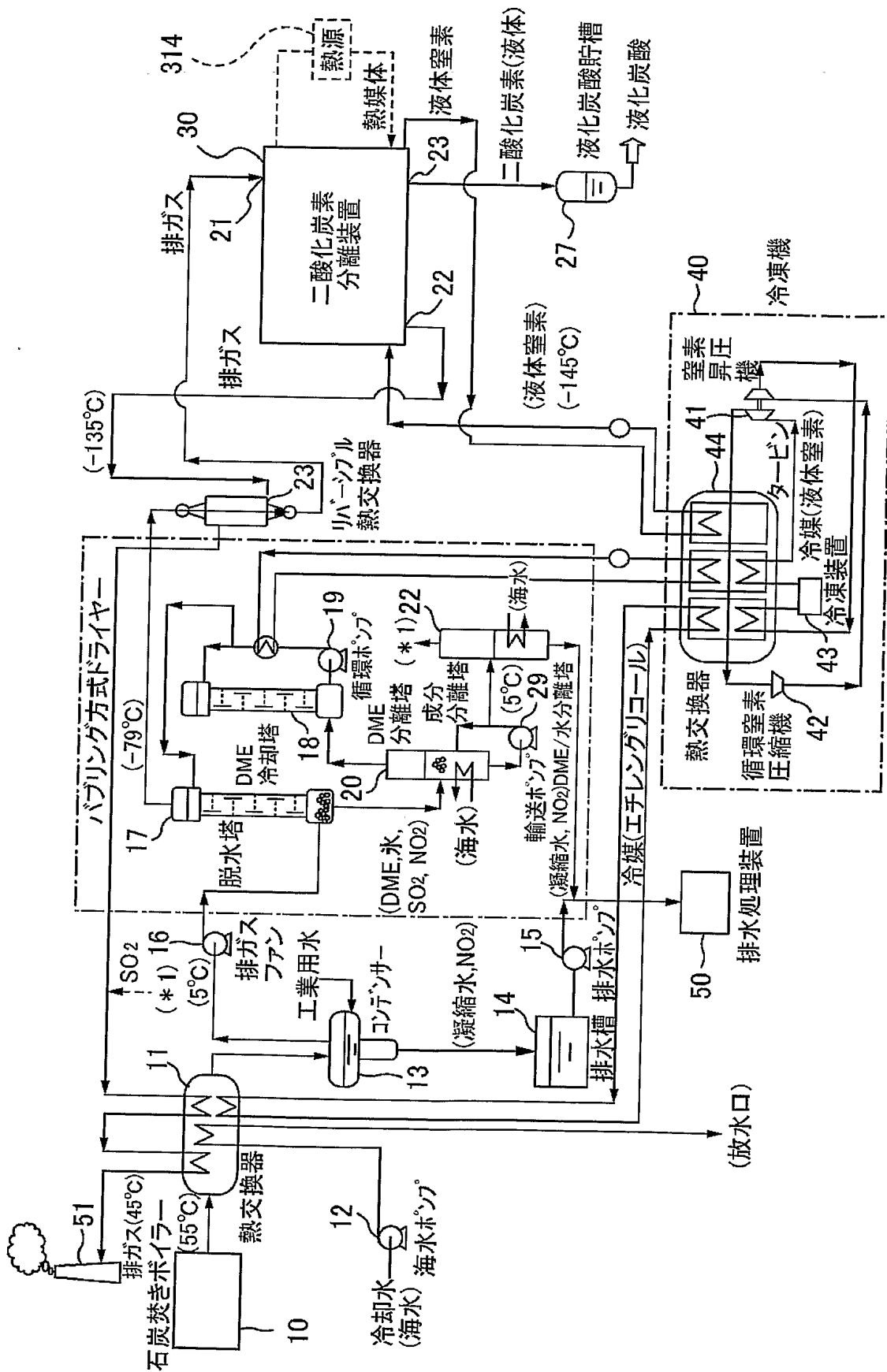
【符号の説明】

【0069】

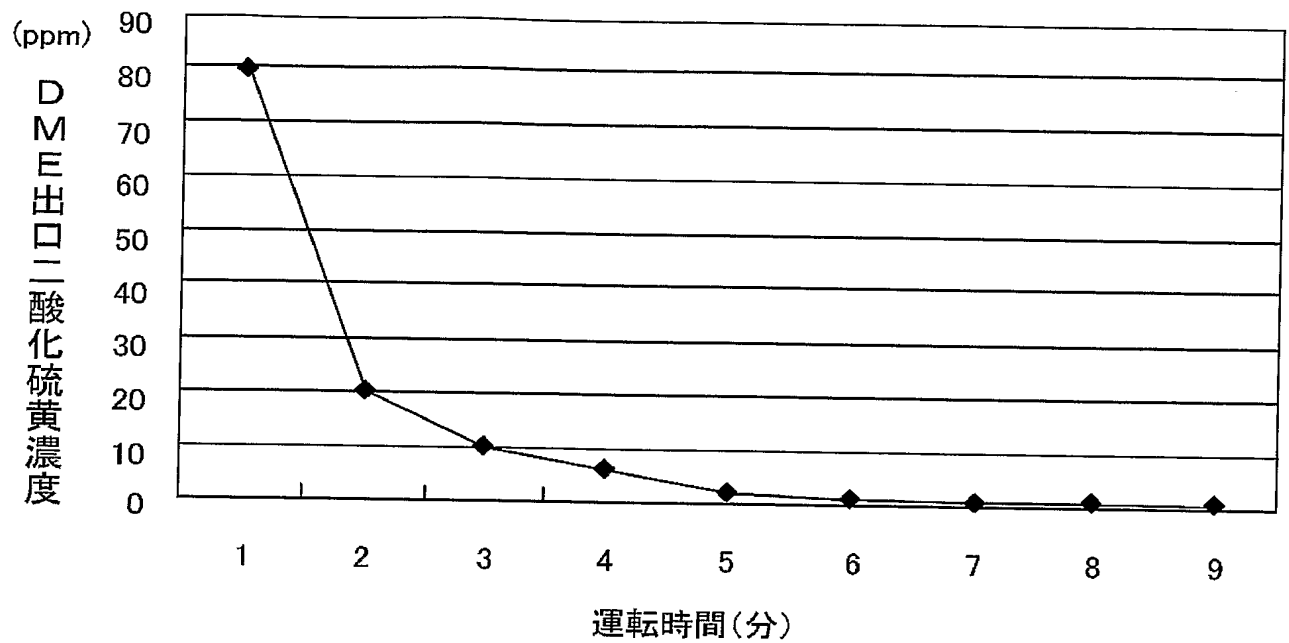
- 10 排ガス発生源
- 11 熱交換器
- 13 凝縮器（コンデンサ）
- 14 排水槽
- 17 脱水塔
- 18 DME冷却塔
- 20 DME分離塔
- 22 成分分離塔
- 28 固液分離装置
- 23 リバーシブル熱交換器
- 27 液化炭酸貯槽
- 30 二酸化炭素分離装置
- 40 冷凍機
- 50 排水処理装置
- 51 煙突



【書類名】 図面  
【図1】

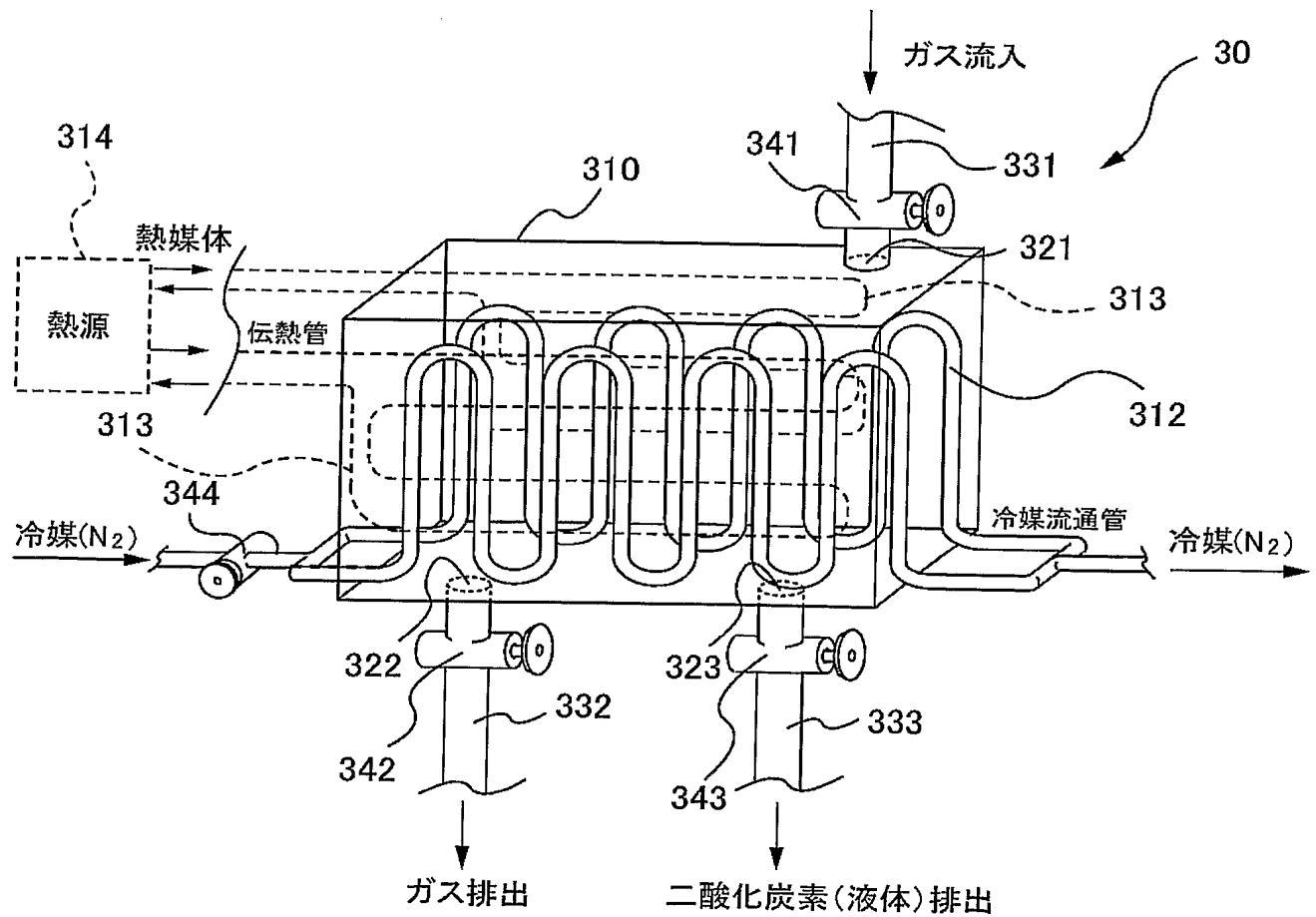


【図2】

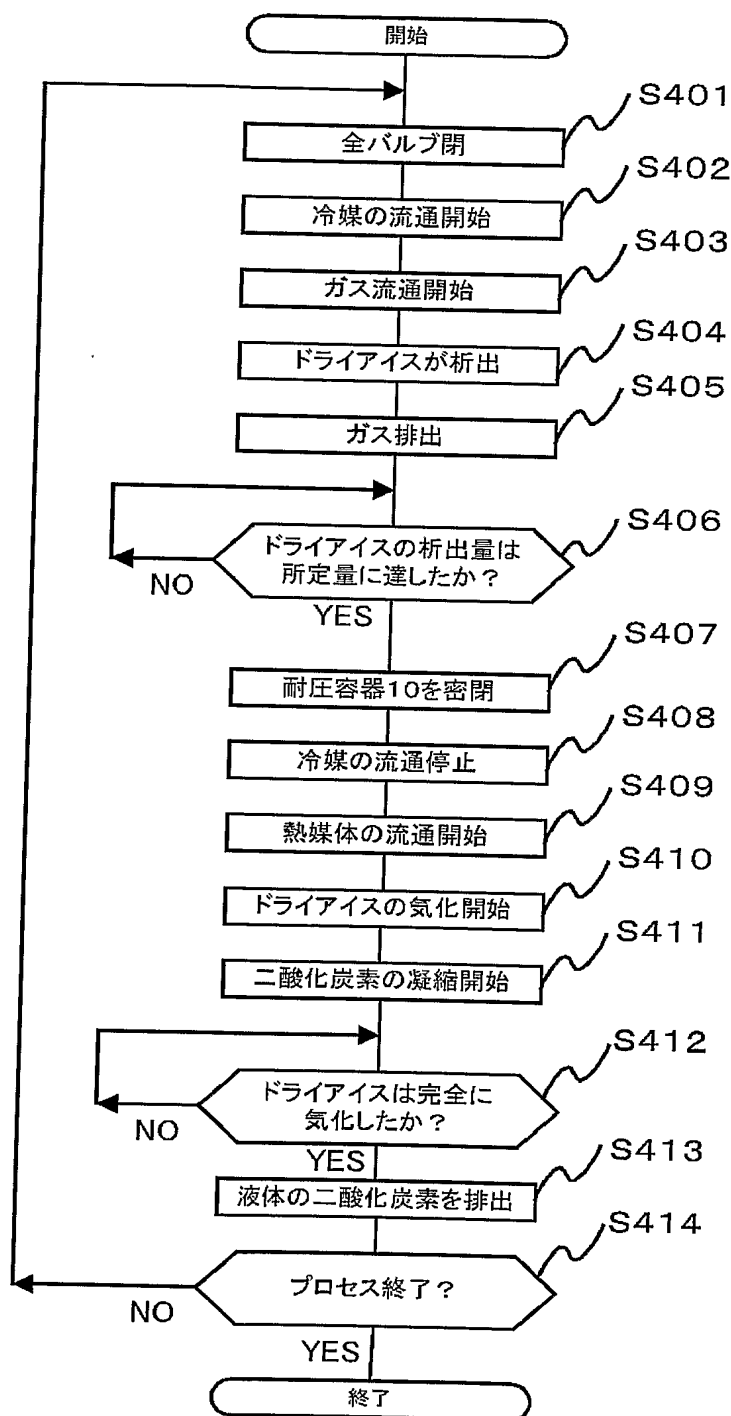


【図3】

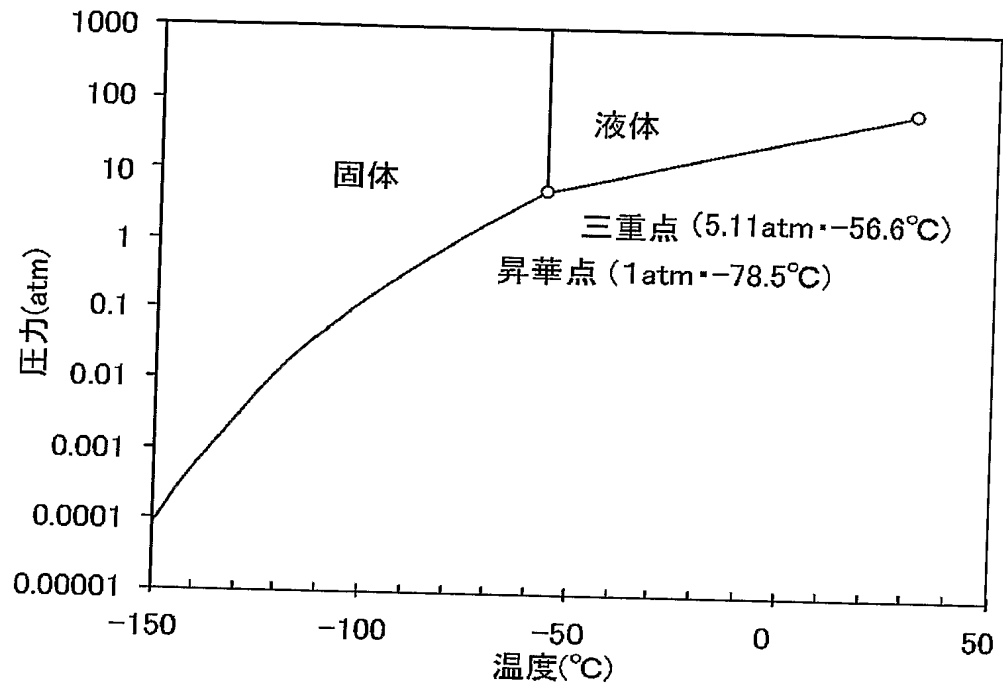
## 二酸化炭素分離装置



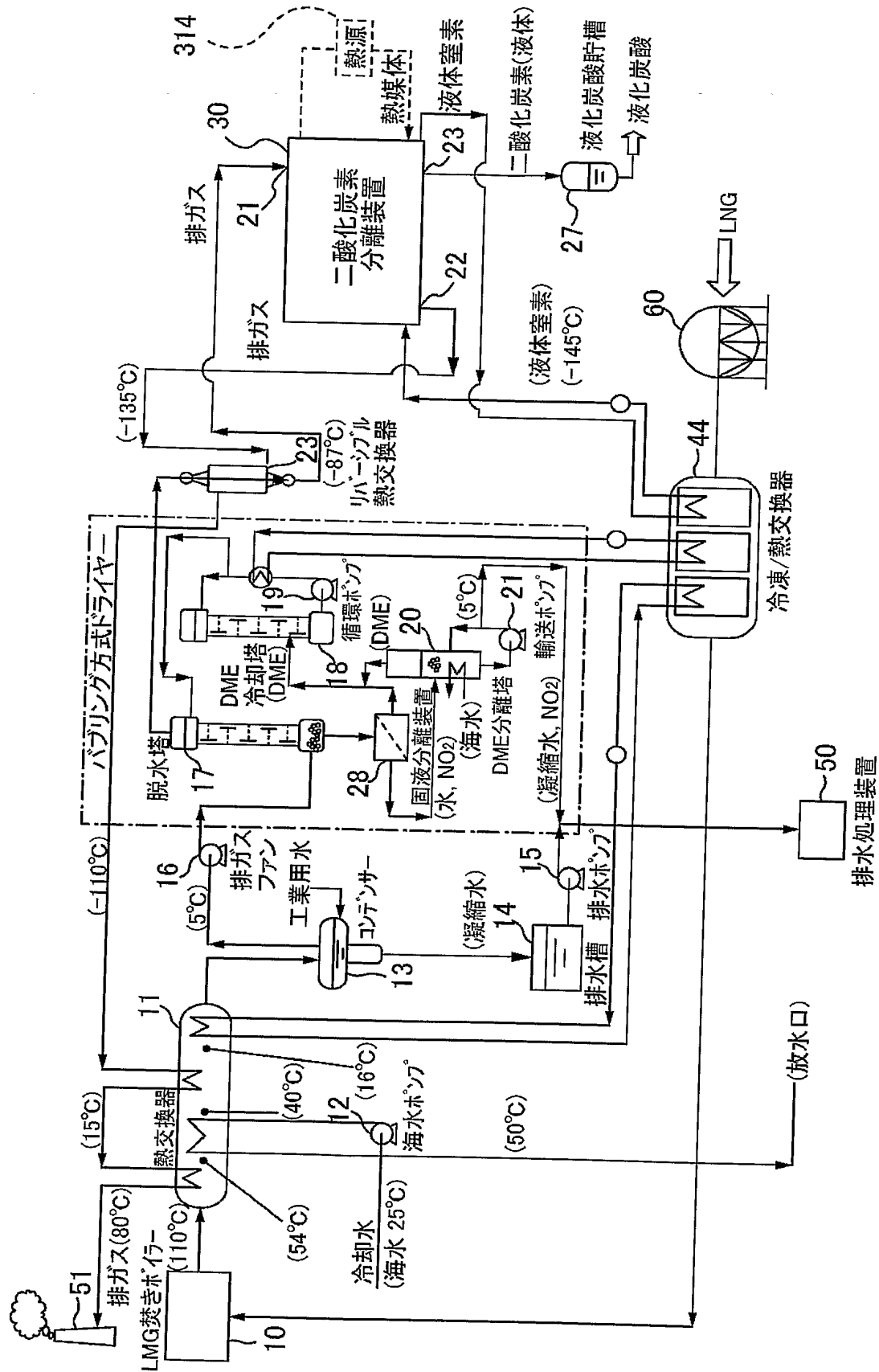
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 排ガスから有害ガス成分を効率よく除去し、かつ、二酸化炭素を効率よく回収することができる排ガスの処理方法を提供する。

【解決手段】 排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物等を凝縮または固化させて前記排ガスから分離し、前記分離後の排ガスを二酸化炭素分離装置 3 0 の耐圧容器 3 1 0 に流通させて二酸化炭素を冷却固化し、耐圧容器 3 1 0 を密閉し、固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、二酸化炭素が気化することによる耐圧容器 3 1 0 内部の圧力上昇により二酸化炭素を液化し、液化した二酸化炭素を耐圧容器 3 1 0 の外に排出するようにする。

【選択図】 図 1

特願 2004-091853

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000211307]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

広島県広島市中区小町4番33号

氏名

中国電力株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 9 1 8 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 0 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 5 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号

氏 名

三菱重工業株式会社